

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-026706

(43)Date of publication of application : 29.01.1999

(51)Int.Cl.

H01L 27/10
H01L 27/04
H01L 21/822
H01L 27/108
H01L 21/8242
H01L 21/8247
H01L 29/788
H01L 29/792
// H01L 21/316

(21)Application number : 09-184147

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 09.07.1997

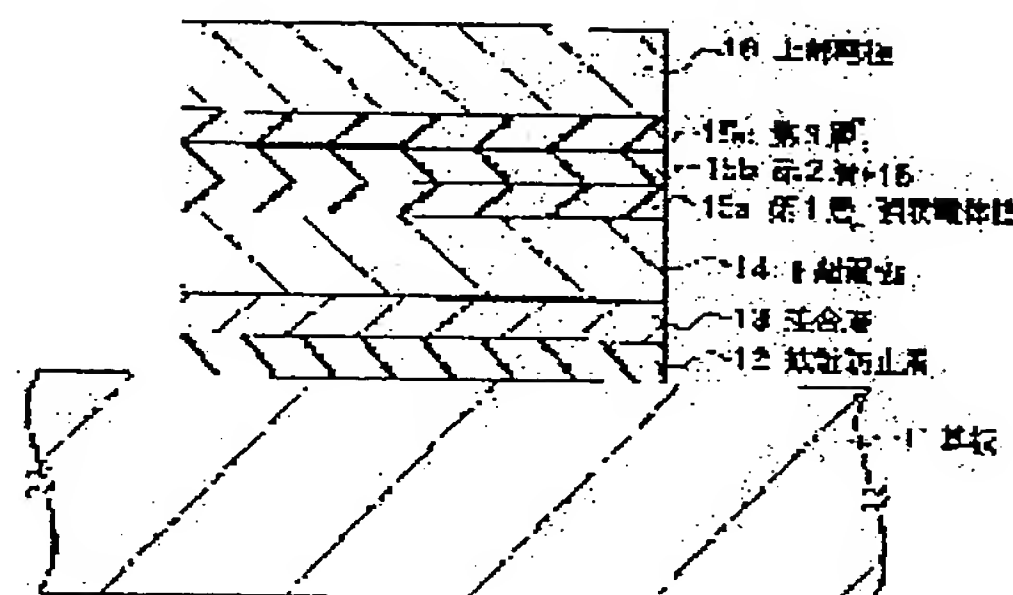
(72)Inventor : WATABE KOJI
TANAKA NAOHIRO

(54) FERROELECTRIC CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF, AND MEMORY CELL THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To miniaturize a device by reducing the size of crystal grains while maintaining excellent ferroelectric characteristics.

SOLUTION: A lower electrode 14, a ferroelectric film 15 and an upper electrode are formed on a substrate 11. The ferroelectric film 15 is laminated with a plurality of layers 15a, 15b and 15c containing polycrystalline lamellar crystal structure oxide ($\text{Bix}(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_y(\text{Ta}, \text{Nb})_{2\text{O}9 \pm d}$) and divided each other. In this case, at least one layer of the layers 15a, 15b and 15c has different (Sr, Ca, Ba) component ratio y from other layers. In other words, (Sr, Ca, Ba) component ratio y of the ferroelectric film 15 is made to change. Thereby, the size of the crystal grains in the lamellar crystal structure oxide is reduced while excellent ferroelectric characteristics is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3103916

[Date of registration] 01.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-26706

(43)公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
H 0 1 L 27/10	4 5 1	H 0 1 L 27/10 4 5 1
27/04		21/316 X
21/822		27/04 C
27/108		27/10 6 5 1
21/8242		29/78 3 7 1
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願平9-184147

(22)出願日 平成9年(1997) 7月9日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 渡部 浩司

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 田中 均洋

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

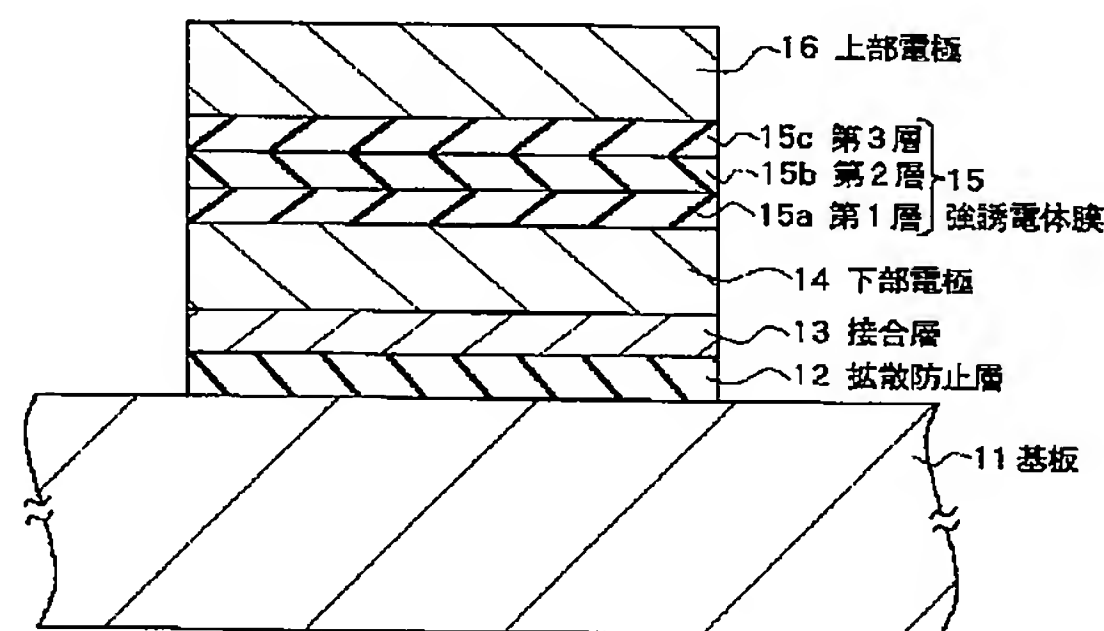
(74)代理人 弁理士 藤島 洋一郎

(54)【発明の名称】 強誘電体キャパシタおよびその製造方法並びにそれを用いたメモリセル

(57)【要約】

【課題】 優れた強誘電特性を保持しつつ結晶粒子の大きさを小さくすることにより、素子の小型化を図ることができる強誘電体キャパシタおよび製造方法を提供する。

【解決手段】 基板11の上に下部電極14、強誘電体膜15および上部電極を形成する。強誘電体膜15は、多結晶の層状結晶構造酸化物 ($\text{Bi}_x (\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_y (\text{Ta}, \text{Nb})_2 \text{O}_{9 \pm d}$) を含む複数の層15a, 15b, 15cに分けて積層する。その際、各層15a, 15b, 15cのうちの少なくとも1層について ($\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) の組成比yを他の層と異なった値とする。すなわち、強誘電体膜15において ($\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) の組成比yが変化するようにする。これにより、優れた強誘電特性が得られると共に、層状結晶構造酸化物の結晶粒子の大きさが小さくなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 強誘電体膜に一对の電極を接続した強誘電体キャパシタであって、

前記強誘電体膜は、ビスマス (Bi) と、第1の元素としてのストロンチウム (Sr)、カルシウム (Ca) およびバリウム (Ba) からなる群のうちの少なくとも1種と、第2の元素としてのタンタル (Ta) およびニオブ (Nb) からなる群のうちの少なくとも1種と、酸素

(O) とからなる多結晶の層状結晶構造酸化物を含むと共に、この層状結晶構造酸化物は組成式が $\text{Bi}_x (\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_y (\text{Ta}, \text{Nb})_z \text{O}_9 \pm d$ (但し、 $1.70 \leq x \leq 2.50$, $0.60 \leq y \leq 1.20$, $0 \leq d \leq 1.00$) であり、かつ前記強誘電体膜において第1の元素の組成比に変化を有することを特徴とする強誘電体キャパシタ。

【請求項2】 前記第1の元素の組成比は、一方向において一方側から他方側に向かって大きくまたは小さくなるように変化していることを特徴とする請求項1記載の強誘電体キャパシタ。

【請求項3】 基板の上に前記強誘電体膜を形成した強誘電体キャパシタであって、

前記第1の元素の組成比は、基板側から反対側に向かって大きくなるように変化していることを特徴とする請求項2記載の強誘電体キャパシタ。

【請求項4】 前記第1の元素の組成比は、前記組成式における y の値に関し基板側が0.7から0.9の範囲内の値であり反対側が0.9から1.1の範囲内の値であることを特徴とする請求項3記載の強誘電体キャパシタ。

【請求項5】 基板の上に前記強誘電体膜を形成した強誘電体キャパシタであって、

前記第1の元素の組成比は、基板側から反対側に向かって小さくなるように変化していることを特徴とする請求項2記載の強誘電体キャパシタ。

【請求項6】 前記第1の元素の組成比は、前記組成式における y の値に関し基板側で0.9から1.1の範囲内の値であり反対側が0.7から0.9の範囲内の値であることを特徴とする請求項5記載の強誘電体キャパシタ。

【請求項7】 前記第1の元素はストロンチウム (Sr) であることを特徴とする請求項1記載の強誘電体キャパシタ。

【請求項8】 前記強誘電体膜は、85%以上が前記層状結晶構造酸化物の結晶相よりなることを特徴とする請求項1記載の強誘電体キャパシタ。

【請求項9】 ビスマス (Bi) と、第1の元素としてのストロンチウム (Sr)、カルシウム (Ca) およびバリウム (Ba) からなる群のうちの少なくとも1種と、第2の元素としてのタンタル (Ta) およびニオブ (Nb) からなる群のうちの少なくとも1種と、酸素

(O) とからなり、組成式が $\text{Bi}_x (\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_y (\text{Ta}, \text{Nb})_z \text{O}_9 \pm d$ (但し、 $1.70 \leq x \leq 2.50$, $0.60 \leq y \leq 1.20$, $0 \leq d \leq 1.00$) である多結晶の層状結晶構造酸化物を含む強誘電体膜に一对の電極が接続された強誘電体キャパシタを製造する方法であって、

層状結晶構造酸化物を含む複数の層を積層して強誘電体膜を形成すると共に、この強誘電体膜の形成に際しては、複数の層のうちの少なくとも1層について第1の元素の組成比が他の層と異なるように構成することを特徴とする強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項10】 強誘電体膜に一对の電極が接続された強誘電体キャパシタを有するメモリセルであって、

前記強誘電体膜は、ビスマス (Bi) と、第1の元素としてのストロンチウム (Sr)、カルシウム (Ca) およびバリウム (Ba) からなる群のうちの少なくとも1種と、第2の元素としてのタンタル (Ta) およびニオブ (Nb) からなる群のうちの少なくとも1種と、酸素

(O) とからなる多結晶の層状結晶構造酸化物を含むと共に、この層状結晶構造酸化物は組成式が $\text{Bi}_x (\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_y (\text{Ta}, \text{Nb})_z \text{O}_9 \pm d$ (但し、 $1.70 \leq x \leq 2.50$, $0.60 \leq y \leq 1.20$, $0 \leq d \leq 1.00$) であり、かつ前記強誘電体膜において第1の元素の組成比に変化を有することを特徴とするメモリセル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ビスマス (Bi) 系層状結晶構造酸化物を含む強誘電体膜を備えた強誘電体キャパシタおよびその製造方法並びにそれを用いたメモリセルに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、成膜技術の進歩に伴い、強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリの開発が盛んに行われている。この不揮発性メモリは、強誘電体薄膜の高速な分極反転とその残留分極を利用することにより高速書き換えが可能な不揮発性ランダムアクセスメモリ (Ferroelectric Random Access Memories; FeRAM) であり、電源を切ると中に書き込まれていた情報が消えてしまう揮発性メモリとは異なり、書き込まれた内容が消えないという利点を有する。このようなFeRAMを構成する材料として、ビスマス系層状結晶構造酸化物が挙げられる。このビスマス系層状結晶構造酸化物は、従来使用されてきた PbTiO_3 と PbZrO_3 との固溶体であるPZT系材料の最大のデメリットであったファティーグ現象、すなわち書き換えの繰り返しによる残留分極値の低下がみられないことから注目を集めている。最近では、このビスマス系層状結晶構造酸化物について、FeRAMへの応用に向け、多結晶からなる薄膜の作製に成功したとの報告もなされている。

【0003】ところが、多結晶薄膜の場合、薄膜中には強誘電性に寄与する好都合な配向の結晶粒子ばかりではなく、電圧を印加する方向により強誘電性に全く寄与しない結晶粒子も含まれている。よって、多結晶薄膜によりFeRAMを構成する場合には、結晶粒子の数が多くないと良好な残留分極値(P_r)を安定して得ることができない。特に、FeRAMの高密度化、高集積化が進んでいる近年においては、結晶粒子の大きさが小さい方が薄膜の面積を小さくすることができるので好ましい。

【0004】ちなみに、従来のビスマスとストロンチウム(Sr)とタンタル(Ta)と酸素(O)とからなる層状結晶構造酸化物の多結晶薄膜では、残留分極値(2P_r)が約20μC/cm²で結晶粒子の平均表面積が約0.05μm²というものが得られている(T. Atsuki et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34(1995)pp. 5096-5099)。しかし、この程度の大きさの結晶粒子では、薄膜の表面積が1μm²程度まで縮小されると20個程度の結晶粒子しか含まれないことになり、十分な強誘電特性を得ることができないおそれがある。そこで、結晶粒子の大きさをより小さくすることが望まれる。ここで、結晶粒子の大きさを小さくする方法としては、結晶粒子の大きさと組成とに関係が有ることから、組成を調節することが考えられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、また、組成は強誘電特性とも密接に関係しており、組成の調節により結晶粒子の大きさを小さくしようとすると優れた強誘電特性が得られず、逆に強誘電特性を向上させようとすると結晶粒子の大きさを小さくすることができなかった。例えば、ビスマスとストロンチウムとタンタルと酸素とからなる層状結晶構造酸化物の多結晶薄膜では、ストロンチウムの組成比が化学量論的な組成よりも20%程小さい時に良好な強誘電特性を得ることができるが、ストロンチウムの組成比が化学量論的な組成から20%程小さい値に近づくと強誘電特性は向上するのに対し、結晶粒子の大きさは逆に大きくなってしま

(T. Atsuki et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34(1995)pp. 5096-5099 ; T. Noguchi et al., J. Appl. Phys. Vol. 35(1996)pp. 4900-4904など)。すなわち、単なる組成の調節だけでは優れた強誘電特性を保持しつつ結晶粒子の大きさを小さくすることができず、FeRAMを小型化することができないという問題があった。

【0006】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、優れた強誘電特性を保持しつつ結晶粒子の大きさを小さくすることにより、小型化を図ることができる強誘電体キャパシタおよびその製造方法並びにそれを用いたメモリセルを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の強誘電体キャパシタは、強誘電体膜に一对の電極を接続したものであ

て、強誘電体膜は、ビスマスと、第1の元素としてのストロンチウム、カルシウム(Ca)およびバリウム(Ba)からなる群のうちの少なくとも1種と、第2の元素としてのタンタルおよびニオブ(Nb)からなる群のうちの少なくとも1種と、酸素とからなる多結晶の層状結晶構造酸化物を含むと共に、この層状結晶構造酸化物は組成式がBi_x(Sr, Ca, Ba)_y(Ta, Nb)₂O_{9±d}(但し、1.70≤x≤2.50, 0.60≤y≤1.20, 0≤d≤1.00)であり、かつ強誘電体膜において第1の元素の組成比に変化を有するものである。

【0008】本発明の強誘電体キャパシタの製造方法は、ビスマスと、第1の元素としてのストロンチウム、カルシウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも1種と、第2の元素としてのタンタルおよびニオブからなる群のうちの少なくとも1種と、酸素とからなり、組成式がBi_x(Sr, Ca, Ba)_y(Ta, Nb)₂O_{9±d}(但し、1.70≤x≤2.50, 0.60≤y≤1.20, 0≤d≤1.00)である多結晶の層状結晶構造酸化物を含む強誘電体膜に一对の電極が接続された強誘電体キャパシタを製造するものであつて、層状結晶構造酸化物を含む複数の層を積層して強誘電体膜を形成すると共に、この強誘電体膜の形成に際しては、複数の層のうちの少なくとも1層について第1の元素の組成比が他の層と異なるように構成するものである。

【0009】本発明のメモリセルは、強誘電体膜に一对の電極が接続された強誘電体キャパシタを有するものであつて、強誘電体膜は、ビスマスと、第1の元素としてのストロンチウム、カルシウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも1種と、第2の元素としてのタンタルおよびニオブからなる群のうちの少なくとも1種と、酸素とからなる多結晶の層状結晶構造酸化物を含むと共に、この層状結晶構造酸化物は組成式がBi_x(Sr, Ca, Ba)_y(Ta, Nb)₂O_{9±d}(但し、1.70≤x≤2.50, 0.60≤y≤1.20, 0≤d≤1.00)であり、かつ強誘電体膜において第1の元素の組成比に変化を有するものである。

【0010】本発明の強誘電体キャパシタでは、一对の電極間に電圧が印加されると、強誘電体膜において分極がおこる。なお、分極は強誘電体膜に含まれる層状結晶構造酸化物の各結晶粒子のうち特定の配向を有する結晶粒子でのみ生じる。ここでは、強誘電体膜における第1の元素の組成比が変化しているので、優れた強誘電特性を示すと共に、層状結晶構造酸化物の結晶粒子の大きさが小さくなる。よって、強誘電体膜が小型化されても優れた強誘電特性を安定して示す。

【0011】本発明の強誘電体膜キャパシタの製造方法では、層状結晶構造酸化物を含む複数の層を積層して強誘電体膜を形成する。この時、複数の層のうちの少なくとも1層については、第1の元素の組成比が他の層と異

なるように構成する。

【0012】本発明のメモリセルでは、強誘電体キャパシタの一对の電極間に電圧が印加されると、強誘電体膜を構成している層状結晶構造酸化物のうち特定の配向を有する結晶粒子において分極がおこる。この電圧一分極特性にはヒステリシスがあり、このヒステリシスを利用してデータの記憶および読み出しが行われる。ここでは、強誘電体膜における第1の元素の組成比が変化しているので、優れた強誘電特性により良好な動作が得られると共に、強誘電体膜を構成している層状結晶構造酸化物の結晶粒子の大きさが小さくなる。よって、素子の小型化を図れる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0014】図1は、本発明の一実施の形態に係る強誘電体キャパシタの概略構成を表すものである。この強誘電体キャパシタは、例えばシリコン(Si)よりなる基板11の上に、例えば二酸化珪素(SiO₂)よりなる拡散防止層12および例えばチタン(Ti)よりなる接合層13を介して、下部電極14、強誘電体膜15および上部電極16が順次積層されている。すなわち、この強誘電体キャパシタは強誘電体膜15に一对の電極14、16を接続したものである。

【0015】下部電極14および上部電極16は、例えば、白金(Pt)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)あるいはパラジウム(Pd)のいずれか1種、またはこれらの2種以上を含む合金により構成されている。

【0016】強誘電体膜15は、複数の層(図1においては第1層15a、第2層15b、第3層15cの3層)が積層された構造となっている。各層15a、15b、15cは、強誘電性を示す多結晶の層状結晶構造酸化物をそれぞれ含んでいる。ちなみに、各層15a、15b、15cはそれぞれ85%以上が層状結晶構造酸化物の結晶相により構成されることが好ましく、少なくとも強誘電体膜15全体として85%以上が層状結晶構造酸化物の結晶相により構成されることが好ましい。良好な強誘電特性を得るためである。

【0017】なお、この層状結晶構造酸化物はビスマスと第1の元素と第2の元素と酸素とからなっている。ここで、第1の元素はストロンチウム、カルシウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも1種であり、第2の元素はタンタルおよびニオブからなる群のうち少なくとも1種である。なお、第1の元素としてはストロンチウムが最も好ましい。特に優れた強誘電特性を得ることができるからである。

【0018】層状結晶構造酸化物の組成式は $\text{Bi}_x(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_y(\text{Ta}, \text{Nb})_z\text{O}_{9 \pm d}$ で表される。但し、 x, y, d は、それぞれ $1.70 \leq x \leq 2.$

$50, 0.60 \leq y \leq 1.20, 0 \leq d \leq 1.00$ の範囲内の値である。なお、 y については $0.70 \leq y \leq 1.10$ の範囲内の値が特に好ましい。この層状結晶構造酸化物は組成と残留分極値との間に関係を有しており、これらの範囲内の組成において高い残留分極値を得ることができる。層状結晶構造酸化物の結晶構造は、化学量論的な組成において説明すると、 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ に該当する層と、 $[(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_1(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_7]^{2-}$ に該当する層とが交互に積層されたものとなっている。

【0019】強誘電体膜15の各層15a、15b、15cは、また、互いにその組成が同一なわけではなく、少なくとも1層については他の層と第1の元素の組成比が異なっている。これにより、強誘電体膜15全体としては第1の元素の組成比が一方向(積層方向)に変化するようにになっている。すなわち、強誘電体膜15に含まれる層状結晶構造酸化物において第1の組成比が一方向に変化するようにになっている。このように第1の元素の組成比に変化を持たせているのは、優れた強誘電性を保持しつつ層状結晶構造酸化物の結晶粒子の大きさを小さくするためである。

【0020】ここで、第1の元素の組成比は、強誘電体膜15の一方側から他方側に向かって大きくあるいは小さくなるように変化していることが好ましい。例えば、第2の元素を2としたときの第1の元素の組成比において、小さい方の値は0.7から0.9の範囲内、大きい方の値は0.9から1.1の範囲内が好ましい。すなわち、層状結晶構造酸化物の組成式における y の値で、小さい方は0.7から0.9の範囲内、大きい方は0.9から1.1の範囲内が好ましい。なお、第1の元素の組成比はその他任意の形で変化していてもよく、例えば中央付近が大きくまたは小さくなるように変化していてもよい。

【0021】このような構成を有する強誘電体キャパシタは次のように作用する。

【0022】この強誘電体キャパシタでは、上部電極16と下部電極14との間に電圧が印加されると、強誘電体膜16において分極がおこる。なお、分極は強誘電体膜15に含まれる層状結晶構造酸化物の全ての結晶粒子で生じるわけではなく、特定の配向を有する結晶粒子でのみ生じる。すなわち、層状結晶構造酸化物の結晶粒子の大きさが小さく、強誘電体膜15中に数多く存在した方が安定した強誘電特性を得ることができる。ここでは、強誘電体膜15において第1の元素の組成比が変化しているので、優れた強誘電特性を示すと共に、層状結晶構造酸化物の結晶粒子の大きさが小さくなる。よって、この強誘電体キャパシタは小型化されても優れた強誘電特性を安定して示す。

【0023】このように本実施の形態に係る強誘電体キャパシタによれば、強誘電体膜15における第1の元素

の組成比に変化を有するようにしたので、従来と同程度の優れた強誘電特性を保持しつつ結晶粒子の大きさを小さくすることができる。よって、小型化しても優れた強誘電特性を安定して得ることができる。

【0024】このような強誘電体キャパシタは、次のようにして製造することができる。

【0025】まず、例えばシリコンよりなる基板11を用意し、表面の酸化膜を除去したのち、その上に拡散防止層12として例えば熱酸化により二酸化珪素膜を形成する。次いで、その上に接合層13として例えばスパッタリング法によりチタン膜を蒸着し、その上に下部電極14として例えばスパッタリング法により白金膜を蒸着する。

【0026】続いて、この下部電極14の上に、強誘電体膜15として、例えばCVD (Chemical Vapor Deposition) 法やレーザーアブレーション法やゾル・ゲル法やMOD (Metal Organic Decomposition) 法により、多結晶の層状結晶構造酸化物を含む複数の層（すなわち第1層15a、第2層15b、第3層15c）を順次積層する。この際、各層のうちの少なくとも1層については第1の元素の組成比が他の層と異なるように構成する。例えば、基板側の層（第1層15a）について第1の元素の組成比を他の層よりも大きくあるいは小さくしたり、基板側の層から反対側の層に向かって第1の元素の組成比を徐々に大きくあるいは小さくしたり、反対側の層（第1層15c）について第1の元素の組成比を他の層よりも大きくあるいは小さくしたりする。

【0027】このようにして強誘電体膜15を形成したのち、その上に、上部電極16として例えばスパッタリング法により白金膜を蒸着する。そののち、例えばイオンミリング法により適宜エッチングを行い図1に示した強誘電体キャパシタ構造を完成させる。

【0028】このように本実施の形態に係る強誘電体キャパシタの製造方法によれば、強誘電体膜15を複数の層に分けて形成すると共に、その際、少なくとも1層について第1の元素の組成比を他の層と異ならせて構成するようにしたので、強誘電体膜15における第1の元素の組成比を容易に変化させることができる。よって、強誘電性に優れかつ結晶粒子の大きさが十分に小さい強誘電体膜15を得ることができ、本実施の形態に係る強誘電体キャパシタを実現することができる。

【0029】なお、本実施の形態に係る強誘電体キャパシタは、例えば、メモリセルの一部として次のように用いることができる。

【0030】図2は強誘電体キャパシタを用いたメモリセルの具体的な構造の一例を表したものである。このメモリセルは、本実施の形態に係る強誘電体キャパシタ10と、スイッチング用のトランジスタ20とから構成されている。トランジスタ20は、例えばp型シリコンよりなる基板11の表面に間隔を開けて形成された n^+ 層

よりなるソース領域21と n^+ 層よりなるドレイン領域22とを有している。ソース領域21とドレイン領域22との間の基板11の上には、ゲート絶縁膜23を介してワード線としてのゲート電極24が形成されている。なお、トランジスタ20の周りには、基板11の表面に素子分離用のフィールド酸化膜31が形成されている。

【0031】トランジスタ20の上には、層間絶縁膜32を介して強誘電体キャパシタ10が形成されている。すなわち、層間絶縁膜32を介して拡散防止層12、接合層13、下部電極14、強誘電体膜15および上部電極16が順次積層されている。トランジスタ20のソース領域21と強誘電体キャパシタ10の拡散防止層12とは、層間絶縁膜32に設けられたコンタクトホール32aを介して電氣的に接続されている。コンタクトホール32aには、例えば多結晶シリコンまたはタングステン(W)により形成されたプラグ層33が埋め込まれている。

【0032】このメモリセルは次のように作用する。

【0033】このメモリセルでは、トランジスタ20のゲート電極24に電圧が加えられると、トランジスタ20のスイッチが“オン”となり、ソース領域21とドレイン領域22との間に電流が流れる。これにより、プラグ層33を介して強誘電体キャパシタ10に電流が流れ、上部電極16と下部電極14の間に電圧が加えられる。強誘電体キャパシタ10では、電圧が加えられると、強誘電体膜15に含まれる層状結晶構造酸化物のうち特定の配向を有する結晶粒子において分極がおこる。この電圧一分極特性にはヒステリシスがあることから、このヒステリシスを利用して“1”または“0”のデータの記憶あるいは読み出しが行なわれる。ここでは、強誘電体キャパシタ10に本実施の形態に係る強誘電体キャパシタを用いているので、強誘電特性に優れ良好な動作が得られると共に、強誘電体膜15に含まれる層状結晶構造酸化物の結晶粒子の大きさが小さくなる。よって、素子が小型化されても良好な動作を安定して得られる。

【0034】このように本実施の形態に係る強誘電体キャパシタを用いたメモリセルによれば、優れた強誘電特性が得られると共に強誘電体膜15における層状結晶構造酸化物の結晶粒子の大きさが小さくなるので、素子を小型化しても良好な動作が安定して得られ、素子の高密度化、高集積化を図ることができる。

【0035】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について説明する。なお、ここでは、層状結晶構造酸化物として $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ を用い、ストロンチウムの組成比種々を変化させて行った3種類の実施例について説明する。

【0036】まず、各実施例とも、シリコンよりなる基板11をそれぞれ用意し、表面酸化膜をそれぞれ除去し

たのち、その表面に、熱酸化により膜厚300nmの二酸化シリコン膜を成膜して拡散防止層12をそれぞれ形成した。次いで、各実施例とも、この拡散防止層12の上に、スパッタリング法により膜厚30nmのチタン膜を蒸着して接合層13をそれぞれ形成したのち、その上に、同じくスパッタリング法により膜厚200nmの白金膜を成膜して下部電極14をそれぞれ形成した。

【0037】続いて、各実施例とも、この下部電極14の上に、膜厚60nmの $\text{Bi}_x\text{Sr}_y\text{Ta}_z\text{O}_{9\pm d}$ を含む層を3層（第1層15a、第2層15b、第3層15c）積層し、強誘電体膜15をそれぞれ形成した。ここで、各層15a、15b、15cの形成はゾル・ゲル法を用い、具体的には次のようにして行った。

【0038】すなわち、まず、下部電極14の上に第1層15aの原料溶液を回転塗布して塗膜を成膜したのち、この塗膜を乾燥させ、酸素雰囲気中において600～800℃の温度で30秒間加熱してRTA（Rapid Thermal Annealing）処理を行った。次いで、その上に第2層15bの原料溶液を同様にして回転塗布したのち、乾燥させ、RTA処理を行った。続いて、その上に第3層15cの原料溶液を同様にして回転塗布したのち、乾燥させ、RTA処理を行った。そののち、酸素雰囲気中に

において800℃で1時間加熱して各塗膜の結晶化を促進させ、各層15a、15b、15cを形成した。

【0039】なお、ここで用いた各原料溶液はそれぞれ10%のゾル・ゲル溶液であり、各原料溶液の組成比は各実施例において表1に示したようにそれぞれ変化させた。実施例1では、原料溶液におけるストロンチウムの組成比を第1層についてのみ0.8と他の層の1.0よりも小さくし、強誘電体膜15におけるストロンチウムの組成比が基板11側で小さくなるようにした。実施例2では、原料溶液におけるストロンチウムの組成比を第3層についてのみ0.8と他の層の1.0よりも小さくし、強誘電体膜15におけるストロンチウムの組成比が基板11と反対側で小さくなるようにした。実施例3では、原料溶液におけるストロンチウムの組成比を第1層についてのみ1.0と他の層の0.9よりも大きくし、強誘電体膜15におけるストロンチウムの組成比が基板11側で大きくなるようにした。なお、各実施例とも各層においてビスマスの組成比は2.4、タンタルの組成比は2.0と一定にした。

【0040】

【表1】

【表1】

	原料溶液の組成比 $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ta}$ 第3層 第2層 第1層	残留分極値 2Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	結晶粒子の大きさ (平均表面積) (μm^2)
実施例 1	2.4 : 1.0 : 2.0 2.4 : 1.0 : 2.0 2.4 : 0.8 : 2.0	20.0	0.015
実施例 2	2.4 : 0.8 : 2.0 2.4 : 1.0 : 2.0 2.4 : 1.0 : 2.0	13.0	0.026
実施例 3	2.4 : 0.9 : 2.0 2.4 : 0.9 : 2.0 2.4 : 1.0 : 2.0	18.0	0.021

【0041】このようにして強誘電体膜15をそれぞれ形成したのち、各実施例とも、スパッタリング法により膜厚200nmの白金膜を成膜して上部電極16をそれぞれ形成した。そののち、イオンミリング法を用いてエ

ッチングを行い強誘電体キャパシタをそれぞれ完成させた。

【0042】このようにして得られた各強誘電体キャパシタに関し、強誘電体膜15において各層15a、15

b, 15cの積層方向にストロンチウムの組成比が変化しているか否かを確認した。分析は二次イオン質量分析法(SIMS; Secondary Ion Mass Spectrometry)により行った。図3に実施例1に関する結果を示す。なお、図3において深さ0.12~0.18 μm の付近は第1層15aに該当し、0.06~0.12 μm の付近は第2層15bに該当し、0~0.06 μm の付近は第3層に該当している。この結果からも分かるように、第1層15aにおけるストロンチウムの組成比は他の層15b, 15cよりも小さくなっており、原料溶液における組成比の変化と同様に変化していた。なお、実施例2および実施例3については図示しないが、原料溶液と同様にそれぞれ変化していた。

【0043】また、得られた各強誘電体キャパシタについて、強誘電性ヒステリシスおよび強誘電体膜15に含まれる結晶粒子($\text{Bi}_x\text{Sr}_y\text{Ta}_z\text{O}_9$ の結晶粒子)の大きさの観測をそれぞれ行った。強誘電性ヒステリシスは、上部電極16と下部電極14との間に5Vの電圧を印加してそれぞれ観測した。また、結晶粒子の大きさは走査電子顕微鏡(SEM; Scanning Electron Microscope)により観測し、結晶粒子の表面積について平均値をそれぞれ算出した。それらの結果を図4~図6および表1に示す。

【表2】

	原料溶液の組成比 Br : Sr : Ta (第3層 第2層 第1層)	残留分極値 2Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	結晶粒子の大きさ (平均表面積) (μm^2)
比較例 1	2.4 : 0.8 : 2.0	22.7	0.042
比較例 2	2.4 : 0.9 : 2.0	21.8	0.033
比較例 3	2.4 : 0.95 : 2.0	17.0	0.026
比較例 4	2.4 : 1.0 : 2.0	6.8	0.016

【0048】このように従来の強誘電体キャパシタでは、図7から分かるように、ストロンチウムの組成比が

【0044】図4, 図5および図6はそれぞれ、実施例1, 実施例2および実施例3によりそれぞれ得られた強誘電体キャパシタの強誘電性ヒステリシス曲線をそれぞれ表すものである。これらの強誘電性ヒステリシス曲線から残留分極値(2Pr)をそれぞれ求めたところ、実施例1については20.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、実施例2については13.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、実施例3については18.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった(表1参照)。

【0045】一方、結晶粒子の大きさ(平均表面積)は、実施例1については0.015 μm^2 、実施例2については0.026 μm^2 、実施例3については0.021 μm^2 であった。

【0046】なお、本実施例に対する比較例として、従来の強誘電体キャパシタについて強誘電体膜におけるストロンチウムの組成比と残留分極値(2Pr)と結晶粒子の大きさとの関係を、図7および図8および表2にそれぞれ示す。ちなみに、この比較例で用いた強誘電体キャパシタは、強誘電体膜におけるストロンチウムの組成比が均一であることを除き、本実施例と同一の構成を有したものである。

【0047】

【表2】

0.8の時に残留分極値(2Pr)が最も大きくなり、ストロンチウムの組成比が0.8から化学量論的な組成

の1に近づくと、残留分極値（2Pr）が小さくなる。また、図8から分かるように、ストロンチウムの組成比が0.8から化学量論的な組成の1に近づくと、結晶粒子の表面積が小さくなる。すなわち、従来の強誘電体キャパシタでは、ストロンチウムの組成比を0.8から1に近づけると、結晶粒子の表面積は小さくなるが残留分極値（2Pr）も小さくなってしまふという関係があった（表2参照）。

【0049】これに対して、本実施例の強誘電体キャパシタによれば、結晶粒子の表面積が小さくなるほど残留分極値（2Pr）が大きくなるのが分かる（表1参照）。特に、実施例1によれば、残留分極値（2Pr）について従来の強誘電体キャパシタで得ることができる程度の高い値を保持しつつ、結晶粒子の大きさを十分に小さくすることができる。すなわち、強誘電体膜15におけるストロンチウムに変化を持たせることにより、優れた強誘電特性を保持しつつ結晶粒子の大きさを小さくすることができる。

【0050】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明はこれらの実施の形態および実施例に限定されるものではなく、その均等の範囲内で種々変形可能である。例えば、上記実施例においては、強誘電体膜15に含まれる層状結晶構造酸化物として $BixSryTa2O9 \pm \delta$ を用いた場合について説明したが、ビスマスと第1の元素と第2の元素と酸素とからなるその他の層状結晶構造酸化物（第1の元素はストロンチウム、カルシウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも1種、第2の元素はタンタルおよびニオブからなる群のうちの少なくとも1種）を用いても同様の結果を得ることができる。

【0051】また、上記実施の形態においては、強誘電体キャパシタを用いたメモリセルについて具体的に例を挙げて説明したが、本発明の強誘電体キャパシタは、その他の種々の構成を有するメモリセルに対しても用いることができる。例えば、上記実施の形態においては、基板11に対して垂直方向に強誘電体キャパシタ10とトランジスタ20とが形成されているメモリセルについて説明したが、基板に対して平行方向に強誘電体キャパシタとトランジスタとが並べて形成されているメモリセルについても同様に用いることができる。

【0052】更に、上記実施の形態においては、本発明の強誘電体キャパシタを1つのメモリセルに用いた場合について説明したが、本発明は、複数のメモリセルを集積したLSI（Large Scale Integrated Circuit）メモリについても同様に適用することができる。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係る強誘電体キャパシタによれば、強誘電体膜において第1の元素の組成比に変化を持たせるようにしたので、優れた強誘電性を保持しつつ結晶粒子の大きさを小さくすることが

できる。よって、小型化しても優れた強誘電特性を安定して得ることができるという効果を奏する。

【0054】また、本発明に係る強誘電体キャパシタの製造方法によれば、強誘電体膜を複数の層に分けて形成すると共に、その際、少なくとも1層について第1の元素の組成比を他の層と異ならせて構成するようにしたので、強誘電体膜における第1の元素の組成比を容易に変化させることができる。よって、強誘電性に優れかつ結晶粒子の大きさが十分に小さい強誘電体膜を得ることができ、本発明の強誘電体キャパシタを実現することができるという効果を奏する。

【0055】更に、本発明に係るメモリセルによれば、強誘電体膜において第1の元素の組成比に変化を有する強誘電体キャパシタを用いるようにしたので、優れた強誘電特性により良好な動作が得られると共に、強誘電体膜における層状結晶構造酸化物の結晶粒子の大きさが小さくなる。よって、素子を小型化しても良好な動作を安定して得ることができ、素子の高密度化、高集積化を図ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係る強誘電体キャパシタの概略構成を表す断面図である。

【図2】図1に示した強誘電体キャパシタを用いたメモリセルの構成を表す断面図である。

【図3】本発明の実施例1により得られた強誘電体膜の組成を表す特性図であり、各元素の二次イオン強度を表している。

【図4】本発明の実施例1により得られた強誘電体キャパシタの強誘電性ヒステリシス曲線を表す特性図である。

【図5】本発明の実施例2により得られた強誘電体キャパシタの強誘電性ヒステリシス曲線を表す特性図である。

【図6】本発明の実施例3により得られた強誘電体キャパシタの強誘電性ヒステリシス曲線を表す特性図である。

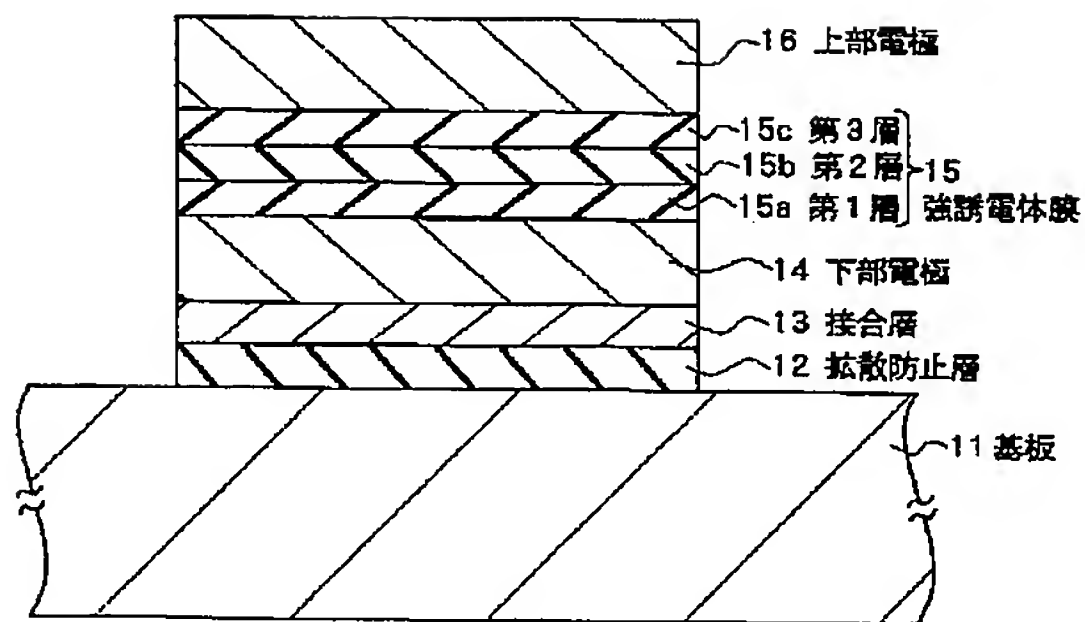
【図7】本発明の実施例に対して行った比較例に関する特性図であり、強誘電体膜におけるストロンチウムの組成と残留分極値との関係を表している。

【図8】本発明の実施例に対して行った比較例に関する特性図であり、強誘電体膜におけるストロンチウムの組成と結晶粒子の表面積との関係を表している。

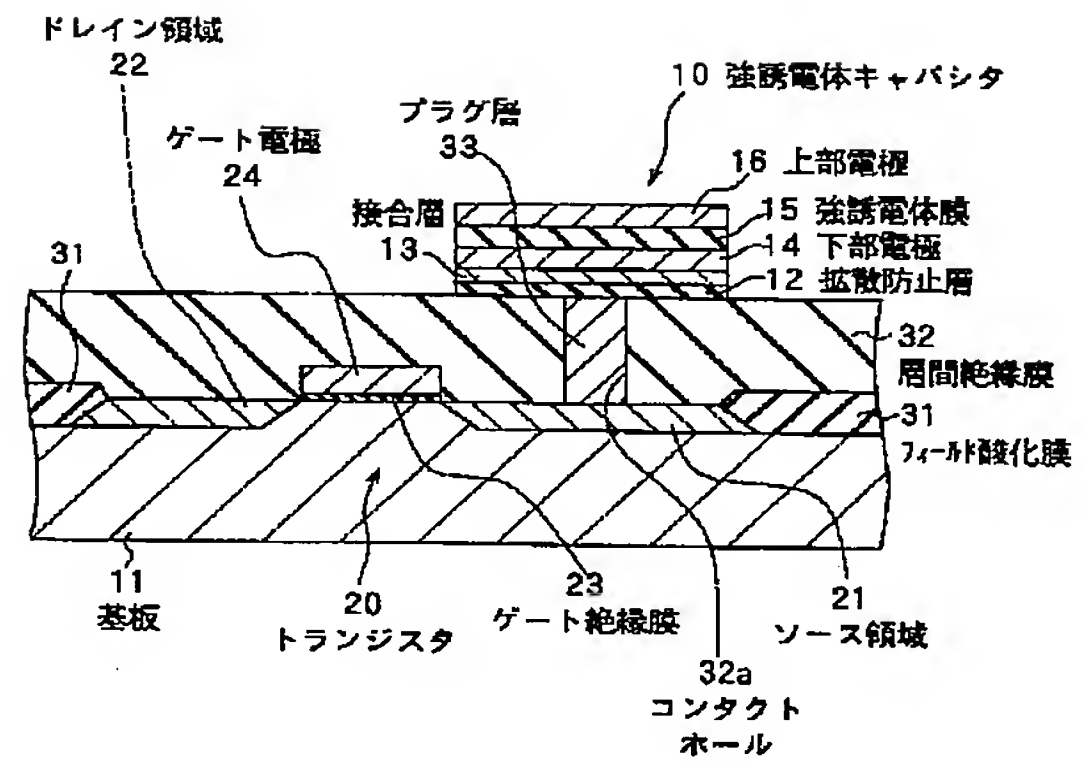
【符号の説明】

11…基板、12…拡散防止層、13…接合層、14…下部電極、15…強誘電体膜、15a…第1層、15b…第2層、15c…第3層、16…上部電極、20…トランジスタ、21…ソース領域、22…ドレイン領域、23…ゲート酸化膜、24…ゲート電極、31…フィールド酸化膜、32…層間絶縁膜、32a…コンタクトホール、33…プラグ層

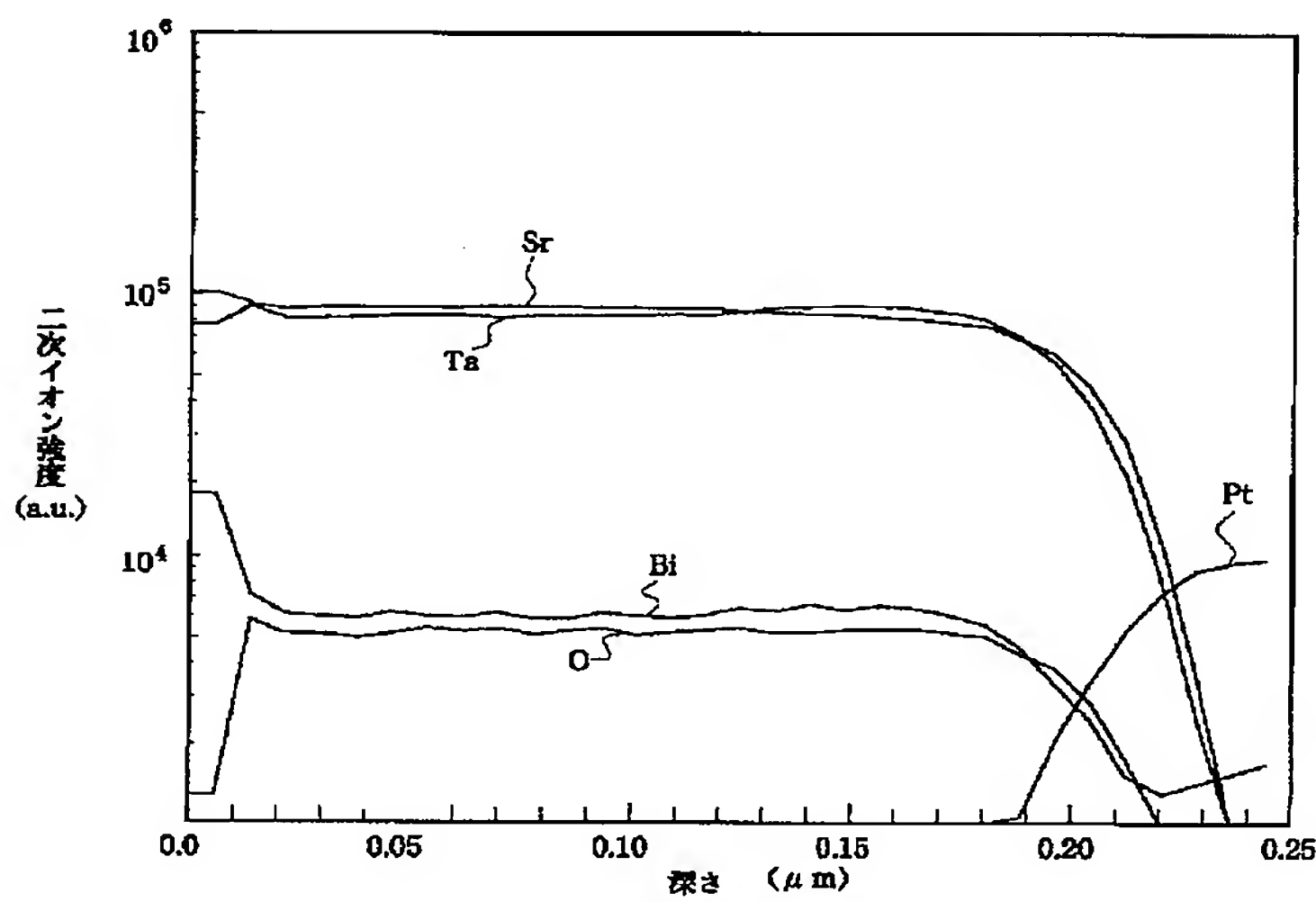
【図1】



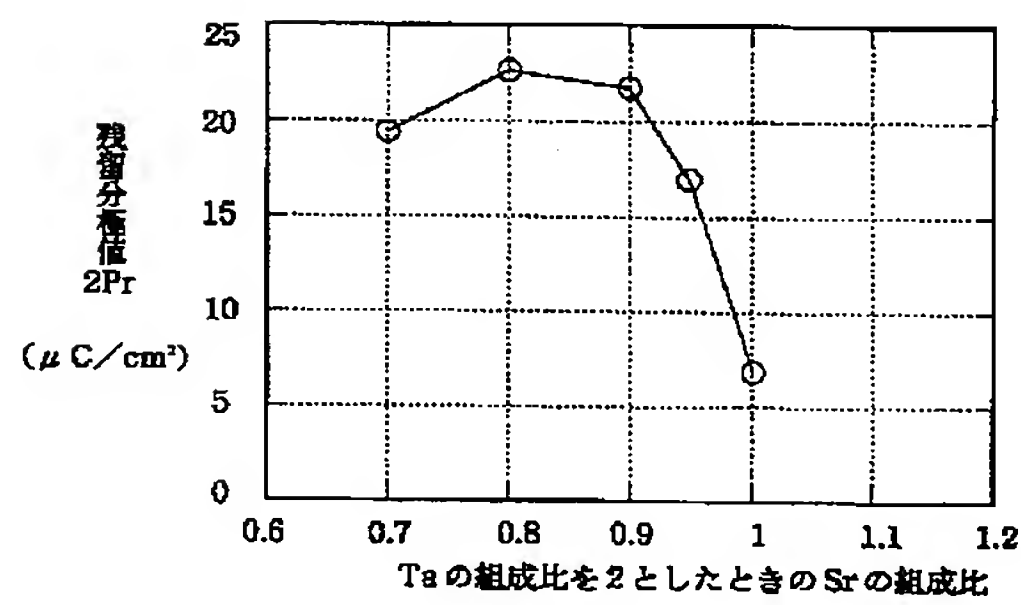
【図2】



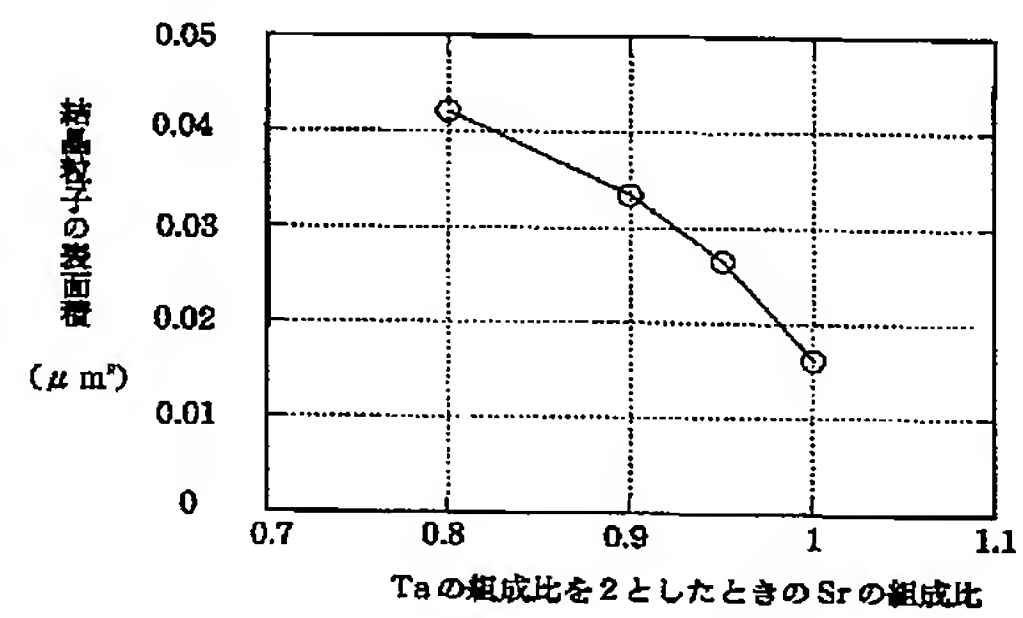
【図3】



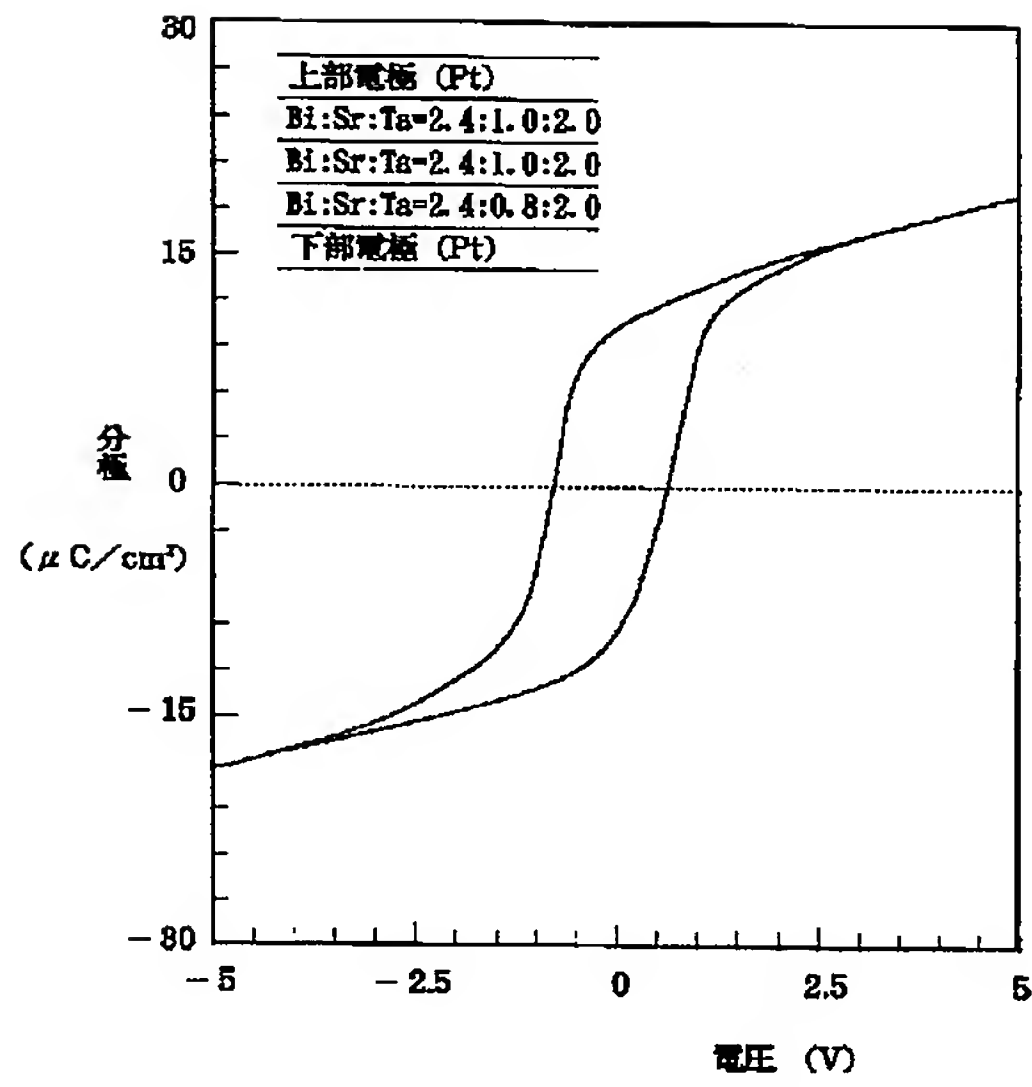
【図7】



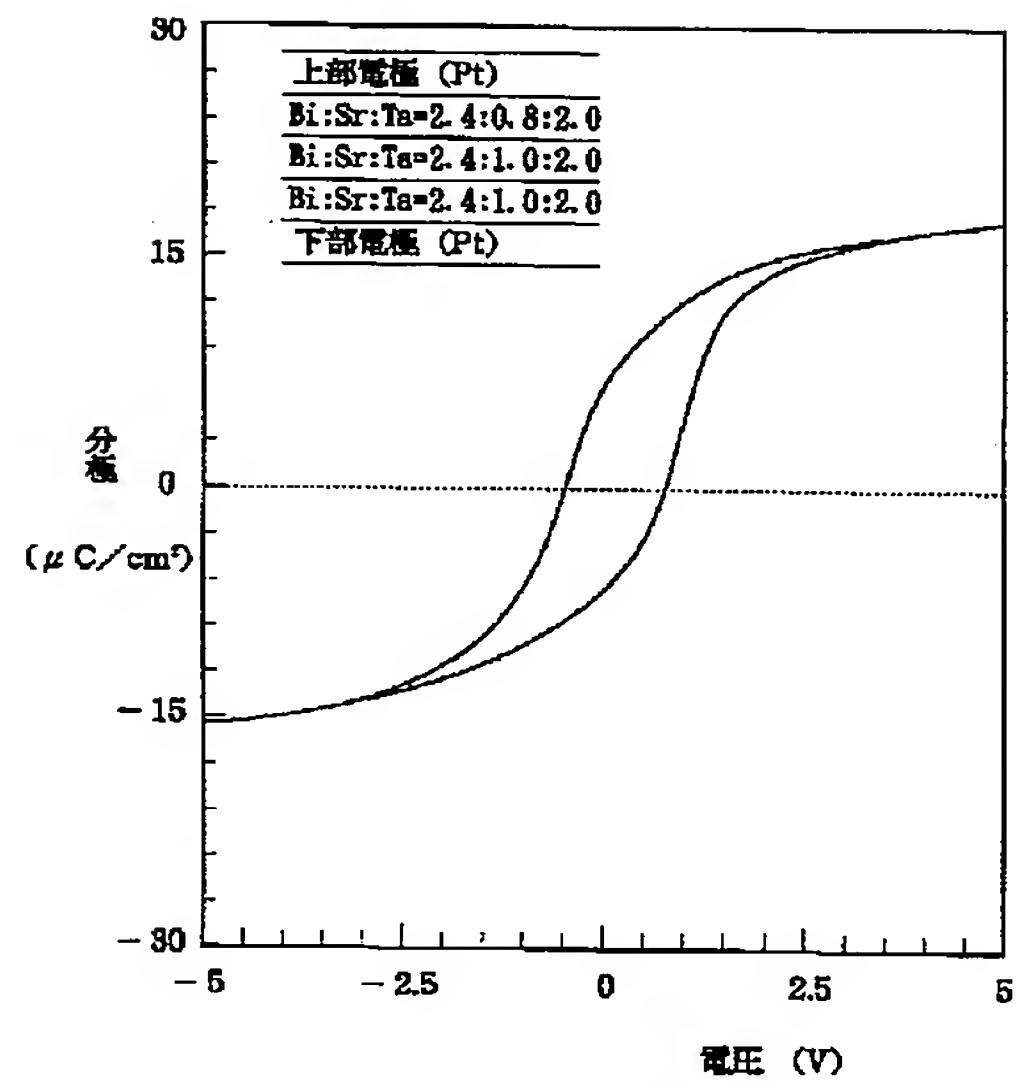
【図8】



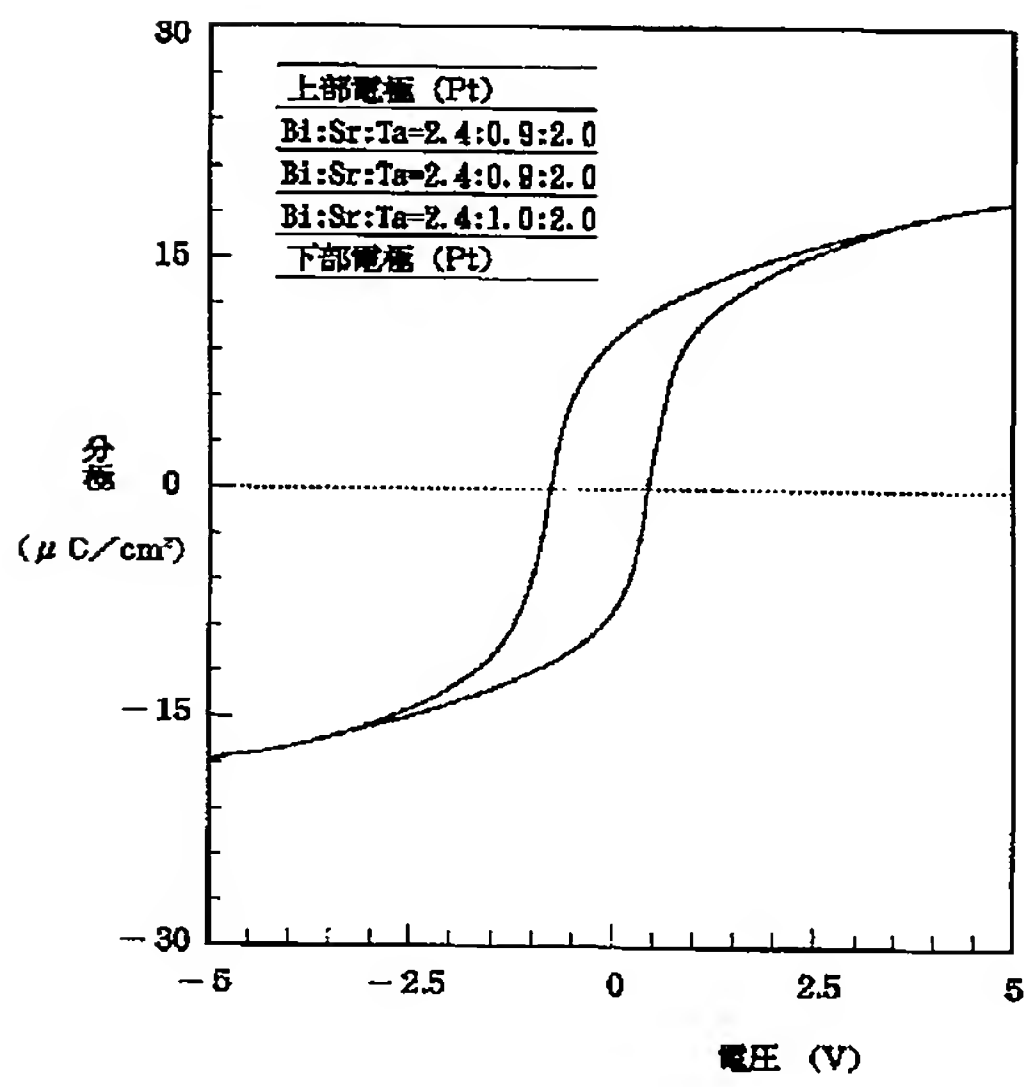
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H O 1 L 21/8247

29/788

29/792

// H O 1 L 21/316